

Process for preparing high molecular weight polyolefines.

Patent Number: EP0485822

Publication date: 1992-05-20

Inventor(s): ANTBERG MARTIN DR (DE); ROHRMANN JUERGEN DR (DE); SPALECK WALTER DR (DE); WINTER ANDREAS DR (DE); DOLLE VOLKER DR (DE)

Applicant(s): HOECHST AG (DE)

Requested Patent: \approx EP0485822, A3, B1

Application Number: EP19910118681 19911101

Priority Number (s): DE19904035886 19901112

IPC Classification: C08F4/602; C08F10/00


EC Classification: C08F10/00, C08F10/06, C08F110/06

Equivalents: AU640286, AU8775991, CA2055216, ES2091273T, JP3362153B2, \approx JP4268307, ZA9108925

Cited Documents: EP0384264

Abstract

A very effective catalyst system for olefin polymerisation consists of an aluminoxane and of a

metallocene of the formula I  in which, preferably, M<1> is Zr or Hf, R<1> and R<2> are alkyl or halogen, R<3> and R<4> are hydrogen, R<5> and R<6> are alkyl or haloalkyl, -(CR<8>R<9>)m-R<7>- (CR<8>R<9>)n- is a chain with one or more members in which R<7> can also be a (subst.) hetero atom and m+n is zero or 1. The catalyst system provides polymers with high molecular mass and high stereospecificity.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: 0 485 822 A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 91118681.5

51 Int. Cl.⁵: C08F 4/602, C08F 10/00

22 Anmeldetag: 01.11.91

30 Priorität: 12.11.90 DE 4035886

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.05.92 Patentblatt 92/21

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

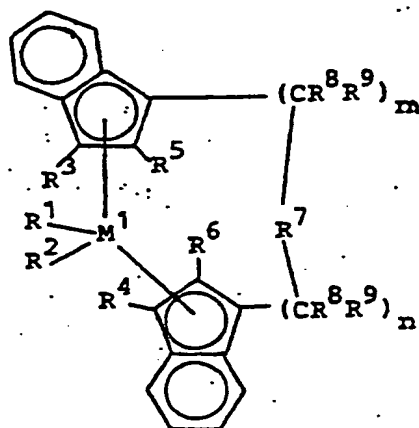
71 Anmelder: HOECHST AKTIENGESellschaft
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: Winter, Andreas, Dr.
Taunusblick 10

W-6246 Glashütten/Taunus(DE)
Erfinder: Antberg, Martin, Dr.
Sachsenring 10
W-6238 Hofheim am Taunus(DE)
Erfinder: Spaleck, Walter, Dr.
Sulzbacher Strasse 63
W-6237 Liederbach(DE)
Erfinder: Rohrmann, Jürgen, Dr.
Hainpfad 5
W-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)
Erfinder: Dolle, Volker, Dr.
Hattersheimer Strasse 15
W-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

54 Verfahren zur Herstellung eines hochmolekularen Olefinpolymers.

57 Ein sehr wirksames Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation besteht aus einem Aluminoxan und einem Metallocen der Formel I



(I),

worin bevorzugt M¹ Zr oder Hf, R¹ und R² Alkyl oder Halogen, R³ und R⁴ Wasserstoff, R⁵ und R⁶ Alkyl oder Haloalkyl, -(CR⁸R⁹)_m-R⁷-(CR⁸R⁹)_n- eine ein- oder mehrgliedrige Kette, bei der R⁷ auch ein (subst.) Heteroatom sein kann, und m+n null oder 1 bedeuten. Das Katalysatorsystem liefert Polymere mit hoher Molmasse und hoher Stereospezifität.

EP 0 485 822 A2

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Olefinpolymeren mit hoher Isotaktizität, enger Molmassenverteilung und hoher Molmasse.

Polyolefine mit hoher Molmasse besitzen insbesondere Bedeutung für die Herstellung von Folien, Platten oder Groöhohlkörpern wie z.B. Rohre oder Formteile.

5 Aus der Literatur sind lösliche Metallocenverbindungen auf Basis von Bis(cyclopentadienyl)zirkon-alkyl bzw. -halogenid in Kombination mit oligomeren Aluminoxanen bekannt. Mit diesen Systemen können Ethylen und Propylen mit mäßiger Aktivität polymerisiert werden, man erhält jedoch kein isotaktisches Polypropylen.

Weiterhin ist von dem Katalysatorsystem Bis(cyclopentadienyl)titan-diphenyl/Methylaluminoxan bekannt, 10 daß es Propylen in Stereoblockpolymere, d.h. Polypropylen mit mehr oder weniger langen isotaktischen Sequenzen, umzuwandeln vermag (vgl. US-PS 4,522,982). Deutliche Nachteile dieses Katalysatorsystems sind die großtechnisch irrelevanten Polymerisationstemperaturen (0 °C bis -60 °C) und die völlig unbefriedigenden Katalysatoraktivitäten.

Die Herstellung von isotaktischem Polypropylen gelingt mit Hilfe des Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondichlorids zusammen mit einem Aluminoxan in einer Suspensionspolymerisation (vgl. EP-A 185 918). Das Polymer besitzt eine enge Molmassenverteilung, was für bestimmte Anwendungen, beispielsweise für den Hochleistungsspritzguß, von Vorteil ist.

Gleichzeitig besitzt das Katalysatorsystem eine Reihe von Mängeln.

Die Polymerisation wird in Toluol durchgeführt, welches sehr aufwendig gereinigt und von Feuchtigkeit 20 und Sauerstoff befreit werden muß. Außerdem ist die Schmelzdichte des Polymers zu gering, die Kommmorphologie und die Korngrößenverteilung unbefriedigend. Besonderer Nachteil des bekannten Verfahrens ist jedoch, daß bei technisch interessanten Polymerisationstemperaturen nur Polymere mit unakzeptabel niedriger Molmasse hergestellt werden können.

Es wurde auch eine spezielle Voraktivierungsmethode des Metallocens mit einem Aluminoxan vorgeschlagen, 25 welche zu einer beachtlichen Steigerung der Aktivität des Katalysatorsystems und zu einer deutlichen Verbesserung der Kommmorphologie des Polymeren führt (vgl. DE 37 26 067). Die Voraktivierung erhöht zwar die Molmasse, jedoch ist keine wesentliche Steigerung erreichbar.

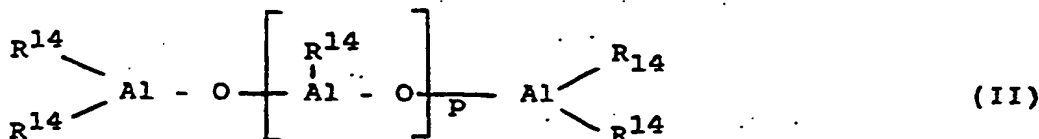
Eine weitere, aber noch nicht ausreichende, Steigerung der Molmasse konnte durch Verwendung speziell heteroatomverbrückter Metallocene bei hoher Metallocenaktivität realisiert werden (EP-A 0 336 30 128).

Weiterhin sind Katalysatoren auf Basis Ethylenbisindenylhafniumdichlorid und Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafniumdichlorid und Methylaluminoxan bekannt, mit denen durch Suspensionspolymerisation höhermolekulare Polypropylene hergestellt werden können (vgl. J. A. Ewen et al., J. Am.Chem.Soc. 109 (1987) 6544). Unter technisch relevanten Polymerisationsbedingungen ist jedoch die Kommmorphologie 35 der derart erzeugten Polymeren nicht befriedigend und die Aktivität der eingesetzten Katalysatoren vergleichsweise gering. Verbunden mit den hohen Katalysatorkosten ist somit mit diesen Systemen eine kostengünstige Polymerisation nicht möglich.

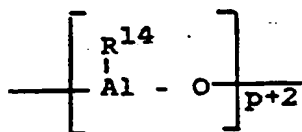
Es bestand die Aufgabe, einen Katalysator zu finden, der Polymere mit guter Kommmorphologie und hoher Molmasse in großer Ausbeute erzeugt.

40 Es wurde gefunden, daß unter Verwendung von in der Ligandsphäre in bestimmter Weise substituierten, verbrückten Metallocensystemen diese Aufgabe gelöst werden kann.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel $R^a-CH=CH-R^b$, worin R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder R^a 45 und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200 °C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetallverbindung und einem Aluminoxan der Formel (II)



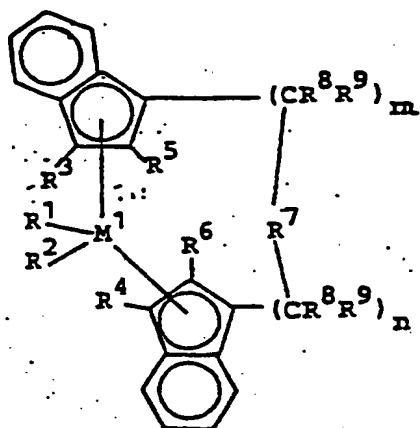
für den linearen Typ und/oder der Formel III



(III)

für den cyclischen Typ.

wobei in den Formeln (II) und (III) die Reste R^{14} gleich oder verschieden sein können und eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe oder Wasserstoff bedeuten und p eine ganze Zahl von 2 bis 50 bedeutet, besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I ist,

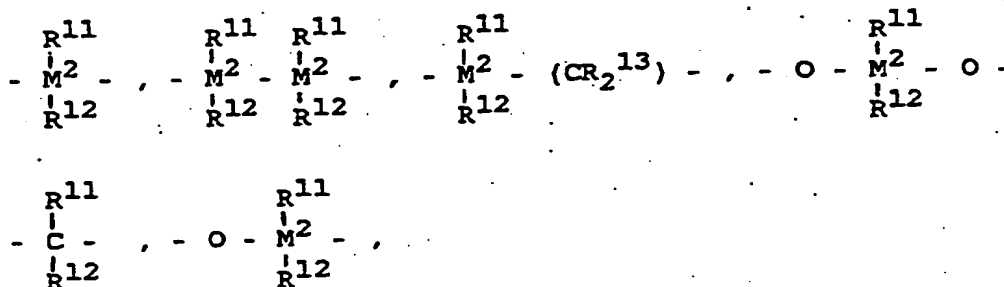


(I)

worin

 M^1 R^1 und R^2 R^3 und R^4 R^5 und R^6 R^7

ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist, gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{10} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{10} -Alkylarylgruppe, eine C_2 - C_{10} -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten, gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, einen $-NR^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR_3^{10}$, SiR_3^{10} oder $-PR_2^{10}$ -Rest bedeuten, worin R^{10} ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe ist, gleich oder verschieden sind und die für R^3 und R^4 genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R^5 und R^6 nicht Wasserstoff sind,

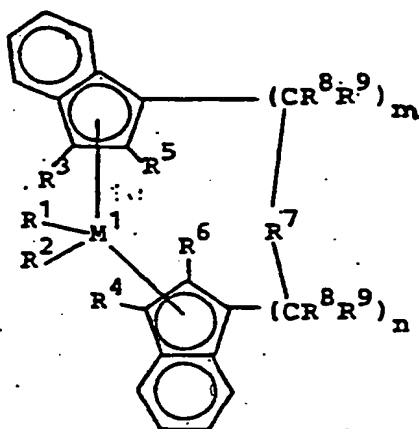


= BR^{11} , = AlR^{11} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹¹, =CO, =PR¹¹ oder =P-(O)R¹¹ ist,

- 5 R^{11} , R^{12} und R^{13} wobei
 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder R^{11} und R^{12} oder R^{11} und R^{13} jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,
 M^2 Silizium, Germanium oder Zinn ist,
 R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und die für R^{11} genannte Bedeutung haben und
 10 m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist.
 Alkyl steht für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl. Halogen (halogeniert) bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt Fluor oder Chlor.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten Polyolefine.

Der für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Katalysator besteht aus einem Aluminoxan und einem Metallocen der Formel I



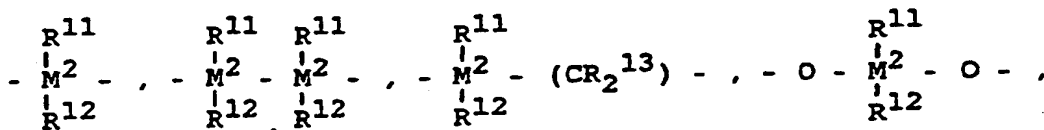
In Formel I ist M^1 ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems, beispielsweise Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, vorzugsweise Zirkon, Hafnium und Titan.

40 R^1 und R^2 sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -, vorzugsweise C_1 - C_3 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -, vorzugsweise C_1 - C_3 -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{10} -, vorzugsweise C_6 - C_8 -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -, vorzugsweise C_6 - C_8 -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -, vorzugsweise C_2 - C_4 -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -, vorzugsweise C_7 - C_{10} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -, vorzugsweise C_7 - C_{12} -Alkylarylgruppe, eine C_8 - C_{40} -, vorzugsweise C_8 - C_{12} -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

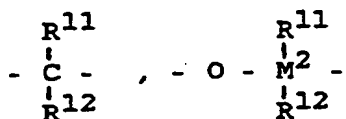
45 R^3 und R^4 sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, bevorzugt ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine C_1 - C_{10} -, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C_6 - C_{10} -, vorzugsweise C_6 - C_8 -Arylgruppe, einen $-NR^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR_3^{10}$, $-SiR_3^{10}$ oder $-PR_2^{10}$ -Rest, worin R^{10} ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratom, oder eine C_1 - C_{10} -, vorzugsweise C_1 - C_2 -Alkylgruppe oder C_6 - C_{10} -, vorzugsweise C_6 - C_8 -Arylgruppe ist. Besonders bevorzugt sind R^3 und R^4 Wasserstoff.

50 R^5 und R^6 sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und haben die für R^3 und R^4 beschriebene Bedeutung, mit der Maßgabe, daß R^5 und R^6 nicht Wasserstoff sein dürfen. Bevorzugt sind R^5 und R^6 (C_1 - C_4)-Alkyl, das halogeniert sein kann, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl oder Trifluormethyl, insbesondere Methyl.

55 R^7 ist



5



10

= BR¹¹, = AlR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹¹, =CO, =PR¹¹ oder =P(O)R¹¹, wobei R¹¹, R¹² und R¹³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, vorzugsweise CF₃-Gruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorophenylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₁₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₁₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₁₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe bedeuten,

20

oder R¹¹ und R¹² oder R¹¹ und R¹³ bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

M² ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium.

R⁷ ist vorzugsweise =CR¹¹R¹², =SiR¹¹R¹², =GeR¹¹R¹², -O-, -S-, =SO, =PR¹¹ oder =P(O)R¹¹.

R⁸ und R⁹ sind gleich oder verschieden und haben die für R¹¹ genannte Bedeutung.

m und n sind gleich oder verschieden und bedeuten null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1, wobei m plus

25

n null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1 ist.

Somit sind die besonders bevorzugten Metallocene die Verbindungen der Formeln A, B und C

30

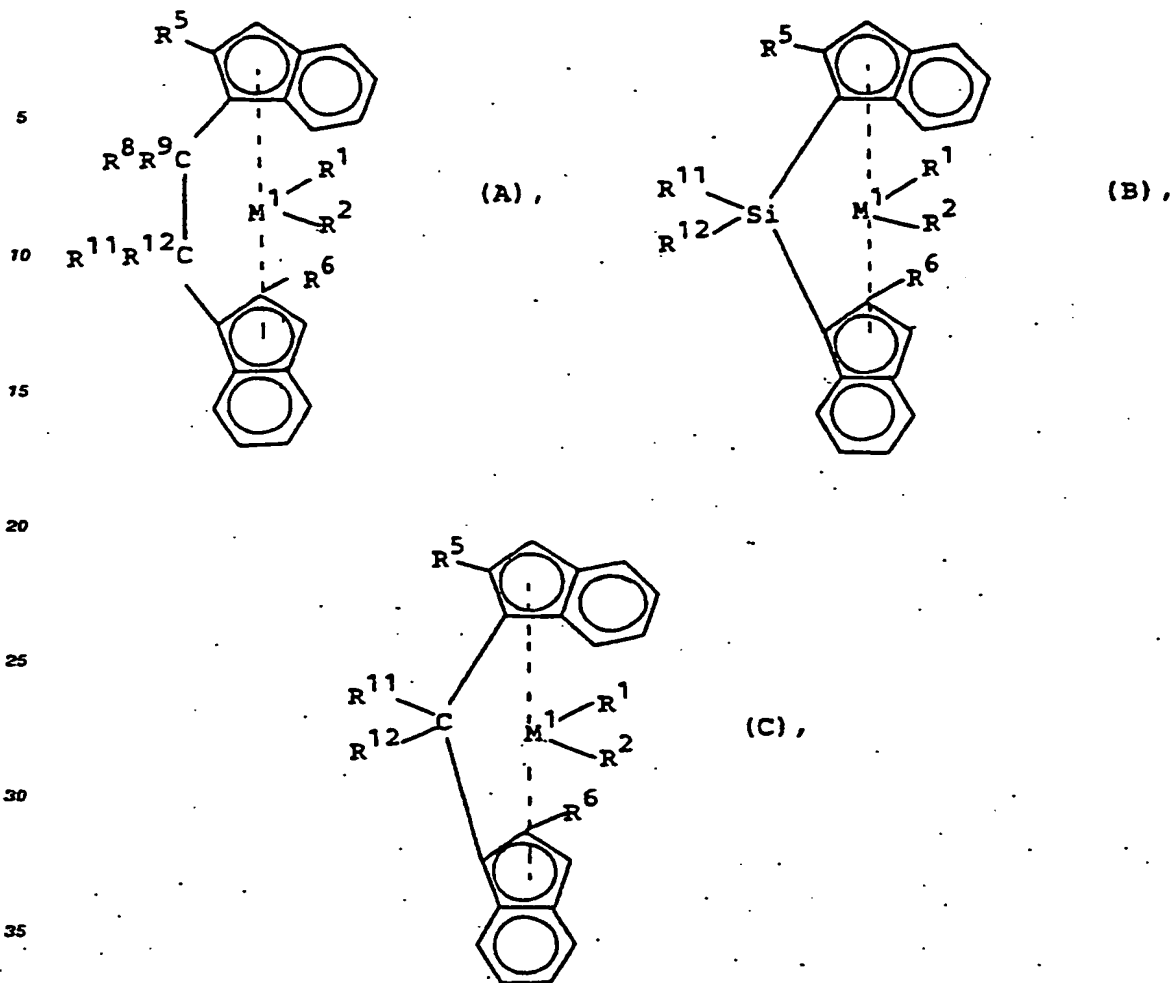
35

40

45

50

55



mit

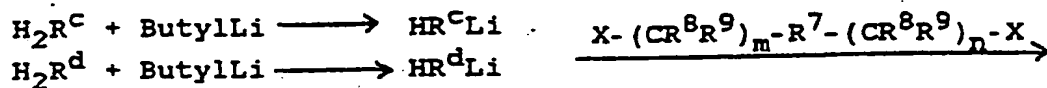
40 $M^1 = \text{Zr, Hf}; R^1, R^2 = \text{Methyl, Chlor}; R^5, R^6 = \text{Methyl, Ethyl, Trifluormethyl und } R^8, R^9, R^{11} \text{ und } R^{12} \text{ mit den obengenannten Bedeutungen, insbesondere die in den Ausführungsbeispielen aufgeführten Verbindungen I.}$

Die chiralen Metallocene werden als Racemat zur Herstellung von hochisotaktischen Poly-1-olefinen eingesetzt. Verwendet werden kann aber auch die reine R- oder S-Form. Mit diesen reinen stereoisomeren 45 Formen ist optisch aktives Polymeres herstellbar. Abgetrennt werden sollte jedoch die meso-Form der Metallocene, da das polymerisationsaktive Zentrum (das Metallatom) in diesen Verbindungen wegen Spiegelsymmetrie am Zentralmetall nicht mehr chiral ist und daher kein hochisotaktisches Polymeres erzeugen kann. Wird die meso-Form nicht abgetrennt, entsteht neben isotaktischen Polymeren auch ataktisches Polymer. Für bestimmte Anwendungen - weiche Formkörper beispielsweise - kann dies 50 durchaus wünschenswert sein.

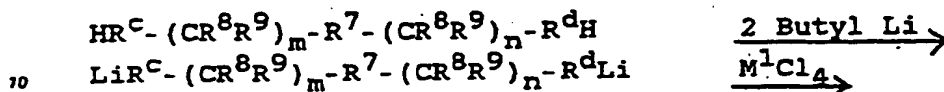
Die Trennung der Stereoisomeren ist im Prinzip bekannt.

Die vorstehend beschriebenen Metallocene können nach folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:

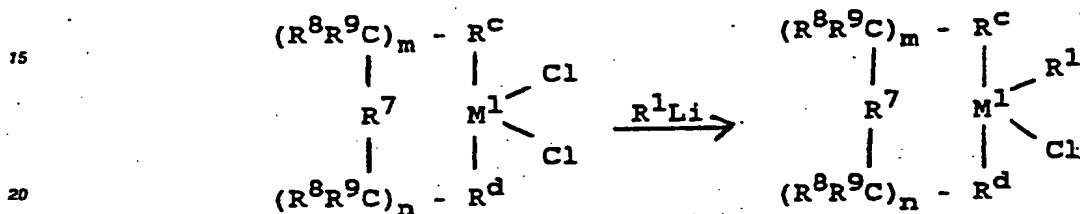
55



5



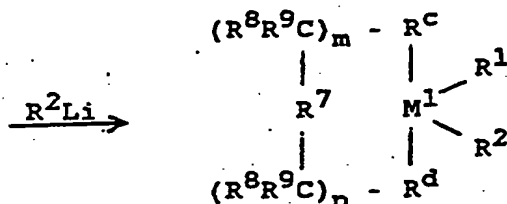
10



20

25

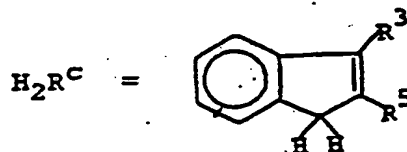
30



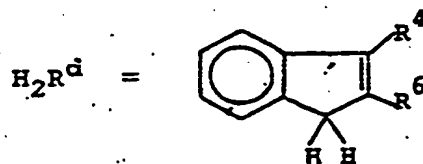
X = Cl, Br, I, O-Tosyl;

35

40



45

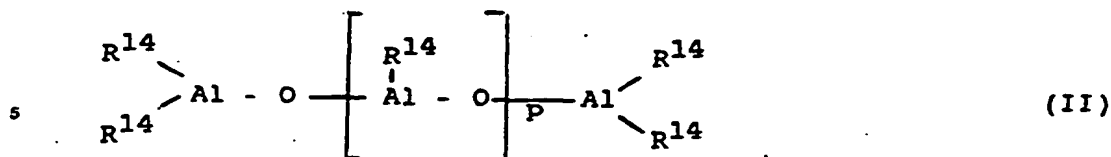


50

Die Herstellungsverfahren sind literaturbekannt; vgl. Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63-67, EP-A 320 762 und die Ausführungsbeispiele.

55

Erfindungsgemäß wird als Cokatalysator ein Aluminoxan der Form I (II)



für den linearen Typ und/oder der Formel (III)



für den cyclischen Typ verwendet, wobei in den Formeln (II) und (III) die Reste R^{14} gleich oder verschieden sein können und eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_6 - C_{18} -Arylgruppe oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeutet.

Bevorzugt sind die Reste R^{14} gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

Sind die Reste R^{14} unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff oder alternativ Methyl und Isobutyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R^{14}) enthalten sind.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z.B. Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R^{14} werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle ($\text{AlR}_3 + \text{AlR}'_3$) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A 302 424).

Die genaue Struktur der Aluminoxane II und III ist nicht bekannt.

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Es ist möglich, das Metallocen vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan der Formel (II) und/oder (III) vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kornmorphologie verbessert.

Die Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerte Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von 10^{-4} - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78°C bis 100°C , vorzugsweise 0 bis 70°C .

Das Metallocen kann auch vorpolymerisiert oder auf einen Träger aufgebracht werden. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Geeignete Träger sind beispielsweise Silikagel, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan oder andere anorganische Trägermaterialien. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form.

Eine weitere mögliche Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man an Stelle oder neben eines Aluminoxans eine salzartige Verbindung der Formel $\text{R}_x\text{NH}_{4-x}\text{BR}'_x$ oder der Formel $\text{R}_3\text{PHBR}'_x$ als Kokatalysator verwendet. Dabei sind $x = 1, 2$ oder 3, $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl, gleich oder verschieden, und $\text{R}' = \text{Aryl}$, das auch fluoriert oder teilweise fluoriert sein kann. In diesem Fall besteht der Katalysator aus dem Reaktionsprodukt eines Metallocens mit einer der genannten Verbindungen (vgl. EP-A 277 004 und die Herstellungsbeispiele C und F).

Zur Entfernung von im Olefin vorhandener Katalysatorgifte ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise AlMe_3 oder AlEt_3 vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen, oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder abgetrennt.

Die Polymerisation oder Copolymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von 0 bis 150 °C, vorzugsweise 30 bis 80 °C, durchgeführt. Polymerisiert oder copolymerisiert werden Olefine der Formel $\text{R}^a\text{-CH=CH-R}^b$. In dieser Formel sind R^a und R^b gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen. R^a und R^b können jedoch auch mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden. Beispiele für solche Olefine sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Norbornen oder Norbornadien. Insbesondere werden Propylen und Ethylen polymerisiert.

Als Molmassenregler wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 100 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 64 bar.

Dabei wird das Metallocen in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10^{-3} bis 10^{-8} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan wird in einer Konzentration von 10^{-5} bis 10^{-1} mol, vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-2} mol pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, genannt.

Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraction benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die beschriebenen Metallocene im technisch interessanten Temperaturbereich zwischen 30 und 80 °C Polymere mit hoher Molmasse, hoher Stereospezifität und guter Kornmorphologie erzeugen.

Insbesondere die erfindungsgemäßen Zirkonocene stoßen in einem Molmassenbereich vor, der beim bisherigen Stand der Technik den Hafnocene vorbehalten war. Diese hatten jedoch den Nachteil nur geringer Polymerisationsaktivität und sehr hoher Katalysatorkosten und die damit hergestellten Polymeren wiesen eine schlechte Pulvermorphologie auf.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Es bedeuten:

VZ = Viskositätszahl in cm^3/g

M_w = Molmassengewichtsmittel in g/mol

M_w/M_n = Molmassendispersität

Schmp. = Schmelzpunkt ermittelt mit DSC (20°C/min Aufheiz-/Abkühlgeschwindigkeit)

II = Isotaktischer Index (II = $\text{mm}+1/2 \text{mr}$) ermittelt durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie

SD = Polymerschüttdichte in g/dm^3

MFI/(230/5) = Schmelzindex, gemessen nach DIN 53735; in g/10 min

Synthese der in den Beispielen verwendeten Metallocene:

Ausgangssubstanzen:

Die Herstellung der als Ausgangsverbindungen dienenden Indenyle H_2R^c bzw. H_2R^d erfolgt gemäß oder analog zu:
 J. Org. Chem., 49 (1984) 4226-4237, J. Chem. Soc., Perkin II, 1981, 403-408, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 6702, J. Am. Chem. Soc., 65 (1943) 567, J. Med. Chem., 30 (1987) 1303-1308, Chem. Ber. 85 (1952) 78-85.

Die Herstellung der Chelatliganden $LiR^c-(CR^aR^b)_m-R^7-(CR^aR^b)_n-R^dLi$ ist prinzipiell beschrieben in: Bull. Soc. Chim., 1967, 2954, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 2030-2031, ibid. 110 (1988) 6255-6256, ibid. 109 (1987), 6544-6545, J. Organomet. chem., 322 (1987) 65-70, New. J. Chem. 14 (1990) 499-503.

I) Synthese von 2-Me-Inden

110,45 g (0,836 mol) 2-Indanon wurden in 500 cm³ Diethylether gelöst und 290 cm³ 3 n (0,87 mol) etherische Methylgrignardlösung so zugeetropt, daß leicht refluxierte. Nach 2 h Kochen unter leichtem Rückfluß wurde auf eine Eis/Salzsäure-Mischung gegeben und mit Ammoniumchlorid ein pH von 2-3 eingestellt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit NaHCO₃ und Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Es wurden 98 g Rohprodukt (2-Hydroxy-2-methyl-indan) erhalten, welches nicht weiter gereinigt wurde.

In 500 cm³ Toluol wurde dieses Produkt gelöst, mit 3 g p-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider bis zur Beendigung der Wasserabspaltung erhitzt, eingeeengt, in Dichlormethan aufgenommen und über Silicagel filtriert und im Vakuum destilliert (80 °C/10 mbar).

Ausbeute: 28,49 g (0,22 mol-26 %).

Die Synthese dieser Verbindung ist auch beschrieben in: C.F. Koelsch, P.R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 65 (1943) 567-573

II) Synthese von (2-Me-Inden)₂SiMe₂

13 g (100 mmol) 2-Me-Inden wurde in 400 cm³ Diethylether gelöst und 62,5 cm³ 1,6 n (100 mmol) n-Butyllithium-n-Hexan-Lösung innerhalb 1 h unter Eiskühlung zugeetropt und dann 1 h bei -35 °C nachgerührt.

6,1 cm³ (50 mmol) Dimethyldichlorsilan wurden in 50 cm³ Et₂O vorgelegt und bei 0 °C die Lithiosalzlösung innerhalb von 5 h zugeetropt, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und über das Wochenende stehen gelassen.

Vom abgesetzten Feststoff wurde abfiltriert und zur Trockne eingedampft. Nach Extraktion mit kleinen Portionen n-Hexan wurde filtriert und eingeeengt. Es fielen 5,7 g (18,00 mmol) eines weißen Kristallisats an. Die Mutterlauge wurde eingeeengt und dann säulenchromatographisch (n-Hexan/H₂CCl₂ 9:1 vol.) gereinigt, wobei nochmals 2,5 g (7,9 mmol - 52 %) Produkt (als Isomerengemisch) anfielen.

r_F (SiO₂; n-Hexan/H₂CCl₂ 9:1 vol.) = 0,37

Das 1-H-NMR-Spektrum zeigt die für ein Isomerengemisch zu erwartenden Signale in Verschiebung und Integrationsverhältnis.

III) Synthese von (2-Me-Ind)₂CH₂CH₂

3 g (23 mmol) 2-Me-Inden wurden in 50 cm³ THF gelöst und 14,4 cm³ 1,6 n (23,04 mmol) n-Butyllithium-n-Hexan-Lösung zugeetropt und dann 1 h bei 65 °C gerührt. Danach wurde 1 ml (11,5 mmol) 1,2-Dibromethan bei -78 °C zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmen lassen und 5 h gerührt. Nach Eindampfen wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂; n-Hexan/H₂CCl₂ 8:1 vol.).

Die produkthaltigen Fraktionen wurden vereinigt, eingedampft und in trockenem Ether aufgenommen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösemittel abgezogen.

Ausbeute: 1,6 g (5,59 mmol - 49 %) an Isomerengemisch

r_F (SiO₂; n-Hexan/H₂CCl₂ 9:1 vol.) = 0,46

Das 1-H-NMR-Spektrum entspricht der Erwartung für ein Isomerengemisch in Signalverschiebung und Integration.

A) Synthese von rac-Dimethylsilyl(2-Me-1-indenyl)₂-zirkondichlorid

1,68 g (5,31 mmol) des Chelatliganden Dimethylsilyl(2-methylinden)₂ wurde in 50 cm³ THF gegeben und 6,63 cm³ einer 1,6 n (10,61 mmol) n-BuLi-n-Hexan-Lösung zugetropft. Die Zugabe erfolgte bei Umgebungstemperatur innerhalb 0,5 h. Nach 2-stündigem Rühren bei ca. 35 °C wurde das Lösemittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit n-Pentan verrührt, abfiltriert und getrocknet.

Das so erhaltene Dilithiosalz wurde bei -78 °C zu einer Suspension von 1,24 g (5,32 mmol) ZrCl₄ in 50 cm³ CH₂Cl₂ gegeben und die Mischung 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur über Nacht, wurde eingedampft. Das 1-H-NMR-Spektrum zeigte, neben dem Vorliegen von etwas ZrCl₄(thf)₂, ein rac-meso-Gemisch. Nach Verrühren mit n-Pentan und Trocknen wurde der feste, gelbe Rückstand in THF suspendiert, abfiltriert und NMR-spektroskopisch untersucht. Diese drei Arbeitsschritte wurden mehrmals wiederholt; schließlich wurden 0,35 g (0,73 mmol-14 %) Produkt erhalten, in dem die rac-Form, nach 1-H-NMR, auf mehr als 17:1 angereichert war.

Die Verbindung zeigte eine korrekte Elementaranalyse und die folgenden NMR-Signale (CDCl₃, 100 MHz): δ = 1,25 (s, 6H, Si-Me); 2,18 (s, 6H, 2-Me), 6,8 (s, 2H, 3-H-Ind); 6,92-7,75 (m, 8H, 4-7-H-Ind).

B) Synthese von rac-Dimethylsilyl(2-Me-1-indenyl)₂-zirkondimethyl

0,24 g (0,58 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-Me-1-indenyl)₂-zirkondichlorid in 40 cm³ Et₂O wurden bei -50 °C tropfenweise mit 1,3 cm³ einer 1,6 n (2,08 mmol) etherischen MeLi-Lösung versetzt und 2 h bei -10 °C gerührt. Nach Austausch des Lösemittels gegen n-Pentan wurde noch 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt und der filtrierte Rückstand im Vakuum sublimiert. Es wurden 0,19 g (0,44 mmol-81 %) Sublimat mit einer korrekten Elementaranalyse erhalten.

C) Umsetzung von rac-Dimethylsilyl(2-Me-1-indenyl)₂-zirkondimethyl mit [Bu₃NH][B(C₆H₅)₄]

0,17 g (0,39 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-Me-1-indenyl)₂-zirkondimethyl wurden bei 0 °C zu 0,18 g (0,36 mmol) [Bu₃NH][B(C₆H₅)₄] in 25 cm³ Toluol gegeben. Unter einstündigem Rühren wurde auf Umgebungstemperatur erwärmt. Die tiefgefärbte Mischung wurde dann zur Trockne eingedampft.

Für die Polymerisation wurde ein aliquoter Teil der Reaktionsmischung verwendet.

D) Synthese von rac-Ethylen(2-Me-1-indenyl)₂-zirkondichlorid

Zu 5,07 g (17,7 mmol) Ligand Ethylen(2-methylinden)₂ in 200 cm³ THF wurde bei Raumtemperatur 14,2 cm³ 2,5 n (35,4 mmol) n-BuLi-n-Hexan-Lösung innerhalb 1 h zugetropft und dann 3 h bei ca. 50 °C gerührt. Dabei geht ein zwischenzeitlich gebildeter Niederschlag wieder in Lösung. Über Nacht wurde stehengelassen.

6,68 g (17,7 mmol) ZrCl₄(thf)₂ in 250 cm³ THF wurden simultan mit obiger Dilithiosalzlösung zu ca. 50 cm³ THF bei 50 °C zugetropft und dann 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Der Toluolextrakt des Eindampfrückstands wurde eingedampft. Nach Extraktion des Rückstands mit wenig THF wurde aus Toluol umkristallisiert. Dabei wurden 0,44 g (0,99 mmol-5,6 %) Produkt erhalten, wobei die rac-Form besser als 15:1 angereichert war.

Die Verbindung zeigte eine korrekte Elementaranalyse und die folgenden NMR-Signale (CDCl₃, 100 MHz): δ = 2,08 (2s, 6H, 2-Me); 3,45-4,18 (m, 4H, -CH₂CH₂-), 6,85 (2H, 3-H-Ind); 7,05-7,85 (m, 8H, 4-7-H-Ind).

E) Synthese von rac-Ethylen(2-Me-1-indenyl)₂-zirkondimethyl

Zu 0,31 g (0,68 mmol) rac-Ethylen(2-Me-1-indenyl)₂-zirkondichlorid in 40 cm³ Et₂O wurden bei -50 °C 1,5 cm³ einer 1,6 n (2,4 mmol) etherischen MeLi-Lösung zugegeben und 2 h bei -40 °C gerührt. Nach Austausch des Lösemittels gegen n-Pentan wurde 1,5 h bei Umgebungstemperatur gerührt, filtriert und eingedampft. Es wurden 0,22 g (0,54 mmol-80 %) Sublimat mit korrekter Elementaranalyse erhalten.

F) Umsetzung von rac-Ethylen(2-Me-1-indenyl)₂-zirkondimethyl mit [Bu₃NH][B(p-Tolyl)₄]

0,13 g (0,32 mmol) rac-Ethylen(2-Methyl-1-indenyl)₂-zirkondimethyl wurden zu 0,16 g (0,28 mmol) [Bu₃NH][B(p-Tolyl)₄] in 20 cm³ Toluol gegeben und 1 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösemittels wurde im Vakuum getrocknet.

Für die Polymerisation wurde in aliquoter Teil der Reaktionsmischung verwendet.

Beispiel 1

- Ein trockener 24 dm³-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 12 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 35 cm³ toluotische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 52 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad $n = 17$) zugegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten geführt. Parallel dazu wurden 6,9 mg (0,015 mmol) *rac*-Ethylen(2-Me-1-indenyl)₂zirkondichlorid in 13,5 cm³ toluotischer Methylaluminoxanlösung (20 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Die Lösung wurde dann in den Reaktor gegeben, durch Wärmezufuhr auf 70 °C aufgeheizt (10 °C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 70 °C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des überschüssigen Monomeren. Es wurden 1,56 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 226 kgPP/g Metallocen x h. VZ = 67 cm³/g; $M_w = 58\ 900$ g/mol; $M_w/M_n = 2,0$;
 II = 95,9 %; SD = 350 g/dm³

Beispiel 2

- Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch 10,1 mg (0,023 mmol) des Metallocens verwendet und es wurde bei 50 °C polymerisiert. Es wurden 0,51 kg Polymerpulver erhalten, entsprechend einer Metallocenaktivität von 50,5 kgPP/g Metallocen x h. VZ = 100 cm³/g; $M_w = 108\ 500$ g/mol; $M_w/M_n = 2,2$;
 II = 96,4 %; MFI (230/5) = 210 g/10 min

Beispiel 3

- Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch 10,5 mg (0,023 mmol) des Metallocens eingesetzt und es wurde bei 30 °C 10 h polymerisiert. Es wurden 1,05 kg Polymerpulver erhalten, entsprechend einer Metallocenaktivität von 10,0 kgPP/g Metallocen x h. VZ = 124 cm³/g; $M_w = 157\ 000$ g/mol; $M_w/M_n = 2,2$;
 II = 96,3 %; MFI (230/5) = 104 g/10 min

Vergleichsbeispiele A - C

In zu den Beispielen 1 bis 3 analoger Weise wurde unter Verwendung des Metallocens *rac*-Ethylenbis-indenylzirkondichlorid polymerisiert. Die Viskositätszahlen und Molmassen der dabei erhaltenen Polymerprodukte betrugen:

Vergl.-beisp.	Polym.temp. [°C]	VZ [cm ³ /g]	M_w [g/mol]
A	70	30	19 900
B	50	46	38 500
C	30	60	48 700

Diese Vergleichsbeispiele zeigen den molmassenerhöhenden Einfluß des Substituenten in 2-Position am Indenyliganden.

Beispiel 4

- Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, verwendet wurden jedoch 4,0 mg (0,008 mmol) *rac*-Dimethylsilyl-(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid. Die Metallocenaktivität betrug 293 kgPP/g Metallocen x h. VZ = 171 cm³/g; $M_w = 197\ 000$ g/mol; $M_w/M_n = 2,5$;
 II = 96,0 %; MFI (230/5) = 43,2 g/10 min; SD = 460 g/dm³, Schmp. = 145 °C

Beispiel 5

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, verwendet wurden jedoch 6,0 mg (0,013 mmol) rac-Dimethylsilyl-(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid.

Die Polymerisationstemperatur betrug 60 °C, die Polymerisationszeit 1 h.

Die Metallocenaktivität betrug 178 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 217 cm³/g; $M_w = 297\,000$ g/mol; $M_w/M_n = 2,3$;

II = 96,4 %; MFI (230/5) = 12,9 g/10 min, Schmp. = 148 °C

Beispiel 6

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, verwendet wurden jedoch 2,4 mg (0,0052 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid. Die Polymerisationstemperatur betrug 50 °C, die Polymerisationszeit 3 h.

Die Metallocenaktivität betrug 89 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 259 cm³/g; $M_w = 342\,500$ g/mol; $M_w/M_n = 2,1$;

II = 96,8 %; MFI (230/5) = 8,1 g/10 min, Schmp. = 150 °C

Beispiel 7

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, verwendet wurden jedoch 9,9 mg (0,021 mmol) rac-Dimethylsilyl-(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid.

Die Polymerisationstemperatur betrug 30 °C, die Polymerisationszeit 2 h.

Die Metallocenaktivität betrug 26,5 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 340 cm³/g; $M_w = 457\,000$ g/mol; $M_w/M_n = 2,4$;

II = 96,0 %; MFI (230/5) = 2,5 g/10 min, Schmp. = 153 °C

Beispiel 8

Ein trockener 24 dm³-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 6 dm³ eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100-120 °C sowie 6 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 35 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (entsprechend 52 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 17) zugegeben und der Ansatz bei 30 °C 30 Minuten gerührt.

Parallel dazu wurden 14,7 mg (0,031 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid in 13,5 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung (20 mmol Al) gelöst und durch 30 minütiges stehenlassen voraktiviert.

Die Lösung wurde dann in den Reaktor gegeben und das Polymerisationssystem 1 h bei 50 °C durch Kühlung gehalten. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 50 cm³ Isopropanol gestoppt.

Die Metallocenaktivität betrug 159,2 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 188 cm³/g; $M_w = 240\,000$ g/mol; $M_w/M_n = 2,1$;

II = 96,0 %; MFI (230/5) = 28,6 g/10 min, Schmp. = 149 °C

Beispiel 9

Beispiel 8 wurde wiederholt, es wurden jedoch 15,2 mg (0,032 mmol) des Metallocens verwendet, die Polymerisationszeit war 2 h und die Polymerisationstemperatur war 30 °C.

Die Metallocenaktivität betrug 24,1 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 309 cm³/g; $M_w = 409\,000$ g/mol; $M_w/M_n = 2,3$;

II = 97,0 %; MFI (230/5) = 3,5 g/10 min, Schmp. = 153 °C

Vergleichsbeispiele D - F

In zu den Beispielen 4, 6 und 7 analoger Weise wurde unter Verwendung des Metallocens Dimethylsilylbisindenylzirkondichlorid polymerisiert. Die Viskositätszahlen und Molmassen der dabei erhaltenen Polymerprodukte betragen:

Vergl.-beisp.	Polym.temp. [°C]	VZ [cm ³ /g]	M _w [g/mol]
D	70	47	37 500
E	50	60	56 000
F	30	77	76 900

Diese Beispiele zeigen den molmassenerhöhenden Einfluß des Substituenten in 2-Position am Indenyl-
ganden.

Beispiel 10

Ein trockener 16 dm³-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült. Dann wurden 40 dm³ (entsprechend 2,5 bar) Wasserstoff und schließlich 10 dm³ flüssiges Propylen sowie 29,2 cm³ toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 40 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad war 17) zudosiert und bei 30 °C 10 Minuten gerührt.

Parallel dazu wurden 2,7 mg (0,006 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-Me-1-indenyl)₂zirkondichlorid in 11,2 cm³ toluolischer Methylaluminoxanlösung (20 mmol) gelöst und nach 10 Minuten in den Reaktor gegeben. Nach Aufheizen auf 50 °C wurde 3 h polymerisiert. Durch Zugabe von CO₂-Gas wurde der Ansatz gestoppt und überschüssiges Monomer abgegast.

Die Metallocenaktivität betrug 102,9 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 25 cm³/g; M_w = 8 500 g/mol; M_w/M_n = 2,4;

keine olefinischen Kettenenden laut ¹³C-NMR,

II = 97,8 %; Schmp. = 149 °C

Beispiel 11

Beispiel 10 wurde wiederholt, es wurden jedoch 5,0 mg (0,011 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-Me-1-indenyl)-₂-zirkondimethyl und 16 dm³ (entsprechend 1 bar) Wasserstoff verwendet.

Es wurde bei 60 °C 50 Minuten polymerisiert.

Die Metallocenaktivität betrug 204 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 47 cm³/g; M_w = 41 100 g/mol; M_w/M_n = 2,2;

keine olefinischen Kettenenden laut ¹³C-NMR,

II = 96,9 %; Schmp. = 148 °C

Beispiel 12

Beispiel 11 wurde mit 4,2 mg (0,01 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-Me-1-indenyl)₂zirkondimethyl wiederholt.

Die Polymerisationstemperatur war jedoch 70 °C und die Polymerisationszeit betrug 1 h.

Die Metallocenaktivität war 354 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 38 cm³/g; M_w = 34 900 g/mol; M_w/M_n = 2,1;

laut ¹³C-NMR keine olefinischen Kettenenden,

II = 96,7 %; Schmp. = 148 °C

Die Beispiele 10 bis 12 zeigen die gute Wasserstoffregelbarkeit der Molmasse unter Verwendung des erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahrens.

Beispiel 13

Beispiel 11 wurde wiederholt, es wurde jedoch kein Wasserstoff verwendet.

Die Metallocenaktivität betrug 182,4 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 210 cm³/g; M_w = 288 000 g/mol; M_w/M_n = 2,2;

II = 96,2 %;

Beispiel 14

Beispiel 11 wurde wiederholt, es wurden jedoch 4,2 mg (0,01 mmol) *rac*-Ethylen(2-Me-1-indenyl)₂zirkondimethyl verwendet.

Die Metallocenaktivität betrug 144,3 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 16 cm³/g; $M_w = 8\,900$ g/mol; $M_w/M_n = 2,0$;

II = 96,0 %;

Beispiel 15

10

Ein trockener 24 dm³-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 12 dm³ flüssigem Propylen sowie mit 4,0 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung (entsprechend 6 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad war 17) befüllt und bei 30 °C 15 Minuten gerührt. Dann wurden 2,5 cm³ der toluolischen Reaktionsmischung von *rac*-Dimethylsilyl(2-Me-1-indenyl)₂zirkondimethyl und [Bu₃NH][B(C₆H₅)₄], die in der Metallocensynthese Punkt C) beschrieben wurde (entsprechend 17 mg (0,04 mmol) Metallocen), in den Kessel dosiert.

15

Bei 50 °C wurde 1 h polymerisiert.

Die Metallocenaktivität betrug 61,4 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 238 cm³/g; $M_w = 328\,500$ g/mol; $M_w/M_n = 2,2$;

II = 96,0 %;

20

Beispiel 16

Beispiel 15 wurde wiederholt, es wurden jedoch 2,5 cm³ der toluolischen Reaktionsmischung von *rac*-Ethylen(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondimethyl und [Bu₃NH][B(*p*-Tolyl)₄], die in der Metallocensynthese Punkt F) beschrieben wurde (entsprechend 16,3 mg (0,04 mmol) Metallocen), verwendet.

25

Die Metallocenaktivität betrug 42,9 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 105 cm³/g; $M_w = 110\,500$ g/mol; $M_w/M_n = 2,3$;

II = 96,0 %;

30

Beispiel 17

Beispiel 15 wurde wiederholt, statt der Methylaluminioxanlösung wurde jedoch eine toluolische Trimethylaluminiumlösung (8 mmol Al) verwendet.

Die Metallocenaktivität betrug 55,3 kgPP/g Metallocen x h.

35

VZ = 264 cm³/g; $M_w = 367\,000$ g/mol; $M_w/M_n = 2,3$;

II = 96,2 %;

Beispiel 18

40

Beispiel 17 wurde wiederholt, es wurde jedoch kein Trimethylaluminium in der Polymerisation verwendet.

Das eingesetzte Propylen wurde vor Zugabe in das Polymerisationssystem mit Triethylaluminium (1 mmol AlEt₃/dm³ Propylen) gereinigt, die Reaktionsprodukte und AlEt₃ wurden destillativ abgetrennt.

Die Metallocenaktivität betrug 56,9 kgPP/g Metallocen x h.

45

VZ = 278 cm³/g; $M_w = 362\,000$ g/mol; $M_w/M_n = 2,3$;

II = 96,3 %;

Beispiel 19

50

Ein trockener 16 dm³-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und bei 20 °C mit 10 dm³ eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100 - 120 °C gefüllt.

Dann wurde der Gasraum des Kessels durch 5-maliges Aufdrücken von 2 bar Ethylen und Entspannen stickstofffrei gespült.

55

Dann wurden 30 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (entsprechend 45 mmol Al, Molmasse nach kryoskopischer Bestimmung 750 g/mol) zugegeben.

Unter Rühren wurde der Reaktorinhalt innerhalb von 15 Minuten auf 60 °C aufgeheizt und durch Zugabe von Ethylen wurde bei 250 Upm Rührgeschwindigkeit der Gesamtdruck auf 5 bar eingestellt.

Parallel dazu wurden 2,3 mg (0,005 mmol) rac-Ethylen(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid in 20 cm³ toluolischer Methylaluminoxanlösung gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Dann wurde die Lösung in den Reaktor gegeben, das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 70 °C gebracht und durch entsprechende Kühlung 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Der Gesamtdruck wurde während dieser Zeit durch entsprechende Zufuhr von Ethylen bei 5 bar gehalten.

Es wurden 420 g Polyethylen erhalten, entsprechend einer Metallocenaktivität von 182,6 kgPE/g Metallocen x h. Die Viskositätszahl betrug 300 cm³/g.

Vergleichsbeispiel G

Unter zu Beispiel 19 analogen Bedingungen wurde mit dem Metallocen rac-Ethylen(1-indenyl)-₂zirkondichlorid polymerisiert. Es wurde ein Polyethylen mit einer Viskositätszahl von 210 cm³/g erhalten.

Das Vergleichsbeispiel belegt den molmassensteigernden Einfluß einer Substitution in 2-Stellung am Indenylringenden.

Beispiel 20

Beispiel 7 wurde wiederholt, als Aluminoxan wurde jedoch Isobutylmethylaluminoxan in gleicher Al-Konzentration und -Menge verwendet.

Die Metallocenaktivität betrug 27,4 kgPP/g Metallocen x h, M_w war 477 500 g/mol, die VZ war 340 cm³/g und M_w/M_n war 2,2. Isobutylmethylaluminoxan wurde durch Umsetzung einer Mischung von Isobutyl-AlMe₂ und AlMe₃ mit Wasser in Heptan erhalten und enthielt 9 Mol.-% Isobutyl- und 91 Mol.-% Methyl-Einheiten.

Beispiel 21

Beispiel 7 wurde wiederholt, als Aluminoxan wurde jedoch Hydridomethylaluminoxan (hergestellt aus Me₂AlH und Wasser in Toluol) in gleicher Al-Konzentration und Menge verwendet.

Die Aktivität betrug 22,9 kgPP/g Metallocen x h, M_w war 469 500 g/mol, die VZ war 339 cm³/g und M_w/M_n war 2,0.

Beispiel 22

Ein trockener 150 dm³-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und bei 20 °C mit 80 dm³ eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100 - 120 °C gefüllt. Dann wurde der Gasraum durch 5-maliges Aufdrücken von 2 bar Propylen und Entspannen stickstofffrei gespült.

Nach Zugabe von 50 l flüssigem Propylen wurden 64 cm³ toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 100 mmol Al, Molmasse nach kryoskopischer Bestimmung 990 g/mol) zugegeben und der Reaktorinhalt auf 30 °C aufgeheizt.

Durch Zudosierung von Wasserstoff wurde ein Wasserstoffgehalt im Gasraum des Reaktors von 0,3 % eingestellt und später dann durch Nachdosierung während der gesamten Polymerisationszeit gehalten (Überprüfung on-Line durch Gaschromatographie).

24,3 mg rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid (0,05 mmol) wurden in 32 ml toluolischer Methylaluminoxanlösung (entsprechend 50 mmol Al) gelöst und nach 15 Minuten in den Reaktor gegeben.

Durch Kühlung wurde der Reaktor 24 h bei 30 °C Polymerisationstemperatur gehalten, dann wurde durch Zugabe von 2 bar CO₂-Gas die Polymerisation gestoppt und das gebildete Polymere auf einer Drucknutsche vom Suspensionsmedium abgetrennt. Die Trocknung des Produktes erfolgte 24 h bei 80 °C/200 mbar. Es wurden 10,5 kg Polymerpulver, entsprechend einer Metallocenaktivität von 18,0 kgPP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 256 cm³/g; M_w = 340 500 g/mol, M_w/M_n = 2,2;

II = 97,3 %; MFI (230/5) = 5,5 g/10 min, Schmp. = 156 °C

Beispiel 23

Beispiel 22 wurde wiederholt, im Gasraum wurden jedoch 0,6 % H₂ eingestellt, es wurden 20,6 mg (0,043 mmol) des Metallocens eingesetzt und die Polymerisationstemperatur betrug 50 °C.

Es wurden 19,2 kg Polymerpulver, entsprechend einer Metalloccenaktivität von 38,8 kgPP/g Metalloccen x h erhalten.

VZ = 149 cm³/g; $M_w = 187\,500$ g/mol; $M_w/M_n = 2,3$;

II = 97,0 %; MFI (230/5) = 82 g/10 min, Schmp. = 150 °C

Beispiel 24

Beispiel 23 wurde wiederholt, es wurde jedoch kein Wasserstoff verwendet, die Metallocceneinwaage betrug 31,0 mg (0,065 mmol) und die Polymerisationsdauer war 4 h.

Es wurden 8,0 kg Polymerpulver, entsprechend einer Metalloccenaktivität von 64,5 kgPP/g Metalloccen x h erhalten.

VZ = 175 cm³/g; $M_w = 229\,000$ g/mol; $M_w/M_n = 2,2$;

II = 97,1 %; MFI (230/5) = 35 g/10 min, Schmp. = 150 °C

Beispiel 25

Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch 4,1 mg (0,008 mmol) des Metalloccens rac-Phenyl-(methyl)silyl-(2-methyl-1-indenyl)₂ZrCl₂ verwendet.

Es wurden 1,10 kg Polypropylen erhalten, entsprechend einer Aktivität des Metalloccens von 269 kgPP/g Metalloccen x h.

VZ = 202 cm³/g; $M_w = 230\,000$ g/mol; $M_w/M_n = 2,3$; II = 97 %;

MFI (230/5) = 36 g/10 min; Schmp. = 147 °C.

Beispiel 26

Beispiel 25 wurde mit 11,0 mg (0,02 mmol) des Metalloccens wiederholt, die Polymerisationstemperatur betrug jedoch 50 °C.

Es wurden 1,05 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metalloccens betrug somit 95,5 kgPP/g Metalloccen x h.

VZ = 347 cm³/g; $M_w = 444\,000$ g/mol; $M_w/M_n = 2,5$;

MFI (230/5) = 5,2 g/10 min; Schmp. = 149 °C

Beispiel 27

Beispiel 25 wurde mit 22,5 mg (0,04 mmol) des Metalloccens wiederholt, die Polymerisationstemperatur betrug jedoch 30 °C.

Es wurden 0,57 kg Polypropylen erhalten, die Aktivität des Metalloccens betrug somit 25,3 kgPP/g Metalloccen x h.

VZ = 494 cm³/g; $M_w = 666\,000$ g/mol; $M_w/M_n = 2,5$;

MFI (230/5) = 1,3 g/10 min; Schmp. = 152 °C

Beispiel 28

Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch 5,2 mg (0,009 mmol) des Metalloccens rac-Diphenylsilyl-(2-methyl-1-indenyl)₂ZrCl₂ verwendet.

Es wurden 1,14 kg Polypropylen erhalten. Die Metalloccenaktivität betrug somit 219 kgPP/g Metalloccen x h.

VZ = 298 cm³/g; $M_w = 367\,000$ g/mol; $M_w/M_n = 2,2$;

MFI (230/5) = 7,1 g/10 min

Beispiel 29

Beispiel 28 wurde mit 12,6 mg (0,02 mmol) des Metalloccens wiederholt, die Polymerisationstemperatur betrug jedoch 40 °C.

Es wurden 0,44 kg Polypropylen erhalten, die Metalloccenaktivität betrug somit 34,9 kgPP/g Metalloccen x h.

VZ = 646 cm³/g; $M_w = 845\,000$ g/mol; $M_w/M_n = 2,4$;

MFI (230/5) = 0,1 g/10 min; Schmp. = 155 °C.

Beispiel 30

Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch 17,4 mg (0,038 mmol) des Metallocens *rac*-Methylethylen(2-methyl-1-indenyl)₂ZrCl₂ verwendet.

Es wurden 2,89 kg Polypropylen erhalten. Die Metallocenaktivität betrug somit 165,9 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 138 cm³/g; $M_w = 129\ 000$ g/mol; $M_w/M_n = 2,2$;

Schmp. = 150 °C

10 Beispiel 31

Beispiel 30 wurde mit 15,6 mg (0,034 mmol) des Metallocens wiederholt, die Polymerisationstemperatur betrug jedoch 50 °C und die Polymerisationszeit 2 h.

Es wurden 2,86 kg Polypropylen erhalten. Die Metallocenaktivität betrug somit 91,7 kgPP/g Metallocen

15 x h.

VZ = 244 cm³/g; $M_w = 243\ 500$ g/mol; $M_w/M_n = 2,1$;

Schmp. = 155 °C

Beispiel 32

20

Beispiel 30 wurde mit 50,8 mg (0,110 mmol) des Metallocens wiederholt, die Polymerisationstemperatur betrug jedoch 30 °C.

Es wurden 1,78 kg Polypropylen erhalten, die Metallocenaktivität betrug somit 17,5 kgPP/g Metallocen x h.

25 VZ = 409 cm³/g; $M_w = 402\ 000$ g/mol; $M_w/M_n = 2,2$;

MFI (230/5) = 3,5 g/10 min; Schmp. = 160 °C

Beispiel 33

30

Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch 9,6 mg (0,02 mmol) des Metallocens *rac*-Dimethylsilyl(2-ethyl-1-indenyl)₂-Zirkondichlorid verwendet.

Es wurden 1,68 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 175,0 kgPP/g Metallocen x h, erhalten. VZ = 143 cm³/g; $M_w = 132\ 000$ g/mol; $M_w/M_n = 2,3$;

Schmp. = 140 °C

35

Beispiel 34

Beispiel 33 wurde wiederholt, es wurden jedoch 10,4 mg (0,021 mmol) des Metallocens eingesetzt und die Polymerisationstemperatur betrug 50 °C.

40

Es wurden 1,00 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 96,2 kgPP/g Metallocen x h, erhalten.

VZ = 303 cm³/g; $M_w = 449\ 500$ g/mol; $M_w/M_n = 2,2$;

Schmp. = 145 °C

45 Beispiel 35

Beispiel 33 wurde mit 24,5 mg (0,049 mmol) des Metallocens bei 30 °C Polymerisationstemperatur wiederholt.

Es wurden 0,49 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 19,6 kgPP/g Metallocen x h, erhalten.

50

VZ = 442 cm³/g; $M_w = 564\ 000$ g/mol; $M_w/M_n = 2,2$;

Schmp. = 150 °C

Beispiel 36

55

Ein trockener 24-dm³-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 2,4 Ndm³ Wasserstoff sowie 12 dm³ flüssigem Propylen befüllt.

Dann wurden 35 cm³ toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 52 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad $p = 17$) zugegeben.

Parallel dazu wurden 8,5 mg (0,02 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid in 13,5 cm³ toluolischer Methylaluminoxanlösung (20 mmol Al) gelöst und durch 5 minütiges Stehenlassen voraktiviert.

Die Lösung wurde dann in den Reaktor gegeben. Unter kontinuierlicher Zugabe von 50 g Ethylen wurde 1 h bei 55 °C polymerisiert.

Die Metallocenaktivität betrug 134 kg C₂/C₃-Copo/g Metallocen x h.

Der Ethylengehalt des Copolymeren betrug 4,3 %.

10 VZ = 289 cm³/g; $M_w = 402\,000$ g/mol; $M_w/M_n = 2,0$

MFI (230/5) = 7,0 g/10 min

Das Ethylen wurde weitgehend isoliert eingebaut (¹³C-NMR, mittlere Blocklänge C₂ < 1,2)

Beispiel 37

15 Ein trockener 150-dm³-Reaktor wurde wie in Beispiel 22 beschrieben vorbereitet und mit Propylen und Katalysator beschickt.

Die Polymerisation erfolgte in einer 1. Stufe bei 50 °C 10 Stunden lang.

20 In einer 2. Stufe wurden zunächst 1 kg Ethylen schnell zugegeben und weitere 2 kg Ethylen während 4 Stunden kontinuierlich zudosiert.

Es wurden 21,5 kg Blockcopolymerpulver erhalten.

VZ = 326 cm³/g; $M_w = 407\,000$ g/mol; $M_w/M_n = 3,1$;

MFI (230/5) = 4,9 g/10 min

Das Blockcopolymer enthielt 12,5 % Ethylen.

25 Die Fraktionierung ergab einen Gehalt von 24 % Ethylen-Propylen-Kautschuk im Copolymeren. Die mechanischen Daten des Copolymers waren:

Kugeldruckhärte (DIN 53456, gepreßte Platten, 3 h bei 140 °C getempert, 132 H) 60 Nmm⁻², Kerbschlagzähigkeit (a_{kv} , Spritzkörper DIN 53453) 23 °C: ohne Bruch, 0 °C: 39,5 mJmm⁻², -40 °C: 20,1 mJmm⁻².

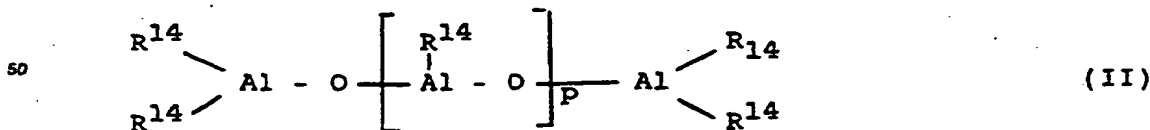
30 Das Produkt zeichnet sich durch eine außergewöhnliche Härte-Schlagzähigkeitsrelation aus und kann für Bauteile beispielsweise im Automobilbau (z.B. Stoßfänger) verwendet werden, wo hohe Steifheit gepaart mit hoher Schlagzähigkeit, insbesondere auch bei tiefen Temperaturen, gefordert wird.

Abkürzungen:

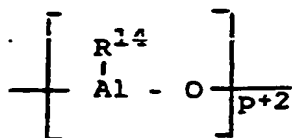
35 Me = Methyl, Et = Ethyl, Bu = Butyl, Ph = Phenyl, THF = Tetrahydrofuran, PE = Polyethylen, PP = Polypropylen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel R^a-CH=CH-R^b, worin R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder R^a und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200 °C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetallverbindung und einem Aluminoxan der Formel (II)

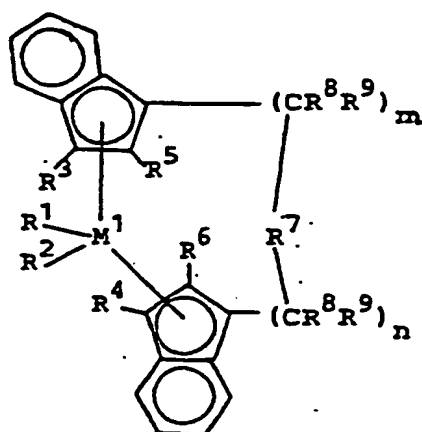


55 für den linearen Typ und/oder der Formel III



(III)

für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln (II) und (III) die Reste R^{14} gleich oder verschieden sein können und eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_6 - C_{18} -Arylgruppe oder Wasserstoff bedeuten und p eine ganze Zahl von 2 bis 50 bedeutet, besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I ist,



(I)

worin

M^1
 R^1 und R^2

ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist, gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

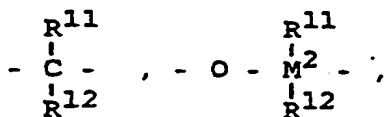
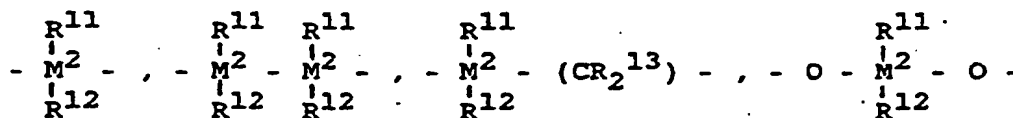
R^3 und R^4

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, einen $-NR^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR_3^{10}$, SiR_3^{10} , oder $-PR_2^{10}$ -Rest bedeuten, worin R^{10} ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe ist,

R^5 und R^6

gleich oder verschieden sind und die für R^3 und R^4 genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R^5 und R^6 nicht Wasserstoff sind,

R^7



= BR^{11} , = AlR^{11} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹¹, =CO, =PR¹¹ oder

= P(O)R¹¹ ist,

R¹¹, R¹² und R¹³

wobei

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₁₀-Arylalkenylgruppe, eine C₇-C₁₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder R¹¹ und R¹² oder R¹¹ und R¹³ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M²

Silizium, Germanium oder Zinn ist,

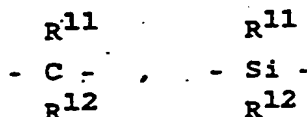
R³ und R³

gleich oder verschieden sind und die für R¹¹ genannte Bedeutung haben und

m und n

gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I M¹ Zr oder Hf, R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Methyl oder Chlor, R³ und R⁴ Wasserstoff, R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl, R⁷ einen Rest



- und n plus m null oder 1 bedeuten.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel I rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid, rac-Ethylen(2-methyl-1-indenyl)₂-zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondimethyl, rac-Ethylen(2-methyl-1-indenyl)₂-zirkondimethyl, rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)₂-zirkondichlorid, rac-Diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂-zirkondichlorid, rac-Methylethylen(2-methyl-1-indenyl)₂-zirkondichlorid oder rac-Dimethylsilyl(2-ethyl-1-indenyl)₂-zirkondichlorid ist.
4. Verwendung eines Metallocens der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 als Katalysator bei der Herstellung eines Olefinpolymers.
5. Olefinpolymer, herstellbar nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3.

THIS PAGE BLANK (USPTO)